

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015253867

WPI Acc No: 2003-314796/200331

Related WPI Acc No: 2003-846126

XRAM Acc No: C03-082844

Core-shell particle production from inorganic, e.g. titanium oxide, nanoscalar cores for use e.g. as biocidal particles or pigments for water treatment involves wet chemical method, especially using enzyme or redox reaction

Patent Assignee: ITN NANOVAATION GMBH (ITNN-N)

Inventor: NONNINGER R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No.	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10131173	A1	20030116	DE 10131173	A	20010629	200331 B
DE 10131173	C2	20031204	DE 10131173	A	20010629	200381
DE 10164904	A1	20050407	DE 10131173	A	20010629	200524
			DE 10164904	A	20010629	

Priority Applications (No Type Date): DE 10131173 A 20010629; DE 10164904 A 20010629

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10131173	A1		4	B82B-003/00	
DE 10131173	C2			B82B-003/00	Div in patent DE 10164768
DE 10164904	A1			B82B-003/00	Div ex application DE 10131173
					Div ex patent DE 10131173

Abstract (Basic): DE 10131173 A1

NOVELTY - Production of core-shell particles with inorganic oxidic core nanoparticles of size below 100 (especially below 20)nm and an inorganic oxide/hydroxide, metal, polymer or glass shell is such that:

- (a) the shell is obtained by a wet-chemical method;
- (b) the nanoscalar particles are largely isolated from each other by the shells;
- (c) the obtained powder is calcined after drying; and
- (d) the product particle size is below 150 (especially below 50) nm.

USE - Claimed uses are as biocidal particles or as UV-protective or luminescent pigments, including pigments for water treatment.

ADVANTAGE - Homogeneous and almost agglomeration-free products are obtained with the shell applied to give complete coverage using a homogeneous pH change or at constant pH.

pp; 4 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The core is of a nanoscalar ceramic-forming oxide, sulfide, carbide or nitride powder or of a nanoscalar oxide powder, especially aluminum-, zirconium-, titanium- or iron-oxide or silicon- or tungsten-carbide.

Preferred Process: The precipitation reaction is effected in presence of an enzyme, (especially urease) and optionally also a polymer to support adsorption on the powder surface.

The surface coating can also be effected by a surface redox reaction on semiconductors (e.g. titanium dioxide), such reactions being initiated by (especially UV) radiation.

Title Terms: CORE; SHELL; PARTICLE; PRODUCE; INORGANIC; TITANIUM; OXIDE; CORE; BIOCIDAL; PARTICLE; PIGMENT; WATER; TREAT; WET; CHEMICAL; METHOD; ENZYME; REDOX; REACT

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Derwent Class: D15; D22; E37; G01; Q68

International Patent Class (Main): B82B-003/00

International Patent Class (Additional): C09C-001/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): D04-A; D09-A01A; D09-E01; E10-A13B2; E31-P03;

E31-P06C; E31-P06D; E31-P06E; E34-C02; E34-C03; E35; E35-K02; E35-K04;

E35-L; E35-Q; E35-U02; E35-U05; G01-A12

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R01544-K
R01544-M

02 A540 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R01521-K
R01521-M RA00R2-K RA00R2-M RA2VTE-K RA2VTE-M

03 A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R03239-K R03239-M

04 A313 A940 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 M411 M782 M904
M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 RA23LV-K RA23LV-M

05 A313 A940 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C804 C806 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R03135-K R03135-M

06 A422 A940 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C804 C806 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R03537-K R03537-M

07 A426 A940 C107 C520 C730 C801 C802 C803 C804 C806 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R08069-K R08069-M

08 B114 B720 B730 B780 B832 C107 C800 C802 C803 C804 C806 C807 M411
M782 M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 RA2H1Q-K
RA2H1Q-M

09 A313 A940 C106 C550 C730 C801 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R11618-K R11618-M

10 A540 A940 C106 C730 C801 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782 M904
M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R08585-K R08585-M
R08641-K R08641-M

11 A422 A940 C106 C550 C730 C801 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782
M904 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R04566-K R04566-M

12 B114 B720 B740 B831 C106 C800 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R01247-K
R01247-M

13 A674 A940 C106 C730 C801 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782 M904
M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R01943-K R01943-M

14 K0 L4 L432 M280 M320 M416 M620 M782 M904 M905 M910 Q231 Q261 Q263
Q333 Q452 Q453 R033 R038 R00123-K R00123-M

15 M423 M782 M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 RA0GKE-K
RA0GKE-M

16 A313 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M782
M904 M905 M910 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 R01892-K
R01892-M

17 A426 A940 C106 C730 C801 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M782 M904
M905 Q231 Q261 Q263 Q333 Q452 Q453 R033 R038 RA0BY3-K RA0BY3-M

Derwent Registry Numbers: 0123-U; 1247-U; 1508-U; 1521-U; 1544-U; 1892-U

Specific Compound Numbers: R01544-K; R01544-M; R01521-K; R01521-M; RA00R2-K
; RA00R2-M; RA2VTE-K; RA2VTE-M; R03239-K; R03239-M; RA23LV-K; RA23LV-M;
R03135-K; R03135-M; R03537-K; R03537-M; R08069-K; R08069-M; RA2H1Q-K;
RA2H1Q-M; R11618-K; R11618-M; R08585-K; R08585-M; R08641-K; R08641-M;
R04566-K; R04566-M; R01247-K; R01247-M; R01943-K; R01943-M; R00123-K;
R00123-M; RA0GKE-K; RA0GKE-M; R01892-K; R01892-M; RA0BY3-K; RA0BY3-M

Key Word Indexing Terms:

01 92-0-0-0-CL 157006-0-0-0-CL 105439-0-0-0-CL 301481-0-0-0-CL
129750-0-0-0-CL 129884-0-0-0-CL 130924-0-0-0-CL 319296-0-0-0-CL
4634-0-0-0-CL 131514-0-0-0-CL 130168-0-0-0-CL 129418-0-0-0-CL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5218-0-0-0-CL [REDACTED]-0-0-0-CL 109938-0-0-0-CL 12937 [REDACTED]-0-0-0-CL
216152-0-0-0-CL

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2005 Dialog, a Thomson business

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑱ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 31 173 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 82 B 3/00
C 09 C 1/00

⑲ Aktenzeichen: 101 31 173.7
⑳ Anmeldetag: 29. 6. 2001
㉑ Offenlegungstag: 16. 1. 2003

DE 101 31 173 A 1

㉒ **Anmelder:**
ItN-Nanovation GmbH, 66119 Saarbrücken, DE

㉓ **Vertreter:**
Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70174 Stuttgart

㉔ **Erfinder:**
Antrag auf Teilnichtnennung
Nonninger, Ralph, 66123 Saarbrücken, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**
DE 198 06 167 A1
WO 99 46 351 A1
WO 01 06 257 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle-Teilchens, wobei der Kern ein nanoskaliges Teilchen ist**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle- bzw. eines Core-Shell-Teilchens, dessen Kern aus einem anorganischen Nanoteilchen besteht, bevorzugt Titandioxid, Eisenoxyd, Siliciumoxyd, Aluminiumoxyd, Zirkonoxyd, Ceroxyd, Zinnoxid oder Zinkoxid. Das den Kern bildende Nanoteilchen besitzt eine Primärteilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm. Die Hülle des Core-Shell-Teilchens besteht entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem Metall, einem Polymeren oder einem Glas.

DE 101 31 173 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle bzw. eines Core-Shell Teilchens, dessen Kern aus einem anorganischen Nanoteilchen besteht, bevorzugt Titandioxyd, Eisenoxyd, Siliciumoxyd, Aluminiumoxyd, Zirkonoxyd, Ceroxyd, Zinnoxid oder Zinkoxyd. Das den Kern bildende Nanoteilchen besitzt eine Primärteilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm. Die Hülle des Core-Shell Teilchens besteht entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem Metall, einem Polymeren oder einem Glas. Die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen finden u. a. Verwendung als biozide Teilchen, als UV-Schutz- und Lumineszenz-Pigmente sowie als Pigmente für die Wasseraufbereitung.

[0002] Die Herstellung von Kern-Hülle-Teilchen, im weiteren Core-Shell-Teilchen genannt, besitzt industriell eine große Bedeutung. Exemplarisch sei der Bereich der UV-Pigmente und hier speziell die Herstellung von gecoatetem Titandioxyd hervorgehoben. Als Halbleitermaterial besitzt Titandioxyd eine Bandlücke bei 3,2 eV und ist somit in der Lage UV-Strahlen zu absorbieren. Als anorganischer UV-Absorber kann es jedoch nur dann eingesetzt werden, wenn seine Oberfläche mit einer oder mehreren Schutzschichten versehen ist. Durch die Absorption von UV-Lichtes werden im Kristallgitter des Titandioxyd reaktive Zwischenstufen, sogenannte Elektronen-Loch-Paare gebildet. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elektronen und der Löcher deutlich größer sind als die Rekombinationsgeschwindigkeit wandern diese reaktiven Zwischenstufen an die Pulveroberfläche und zerstören die, die Pulver umgebende Matrix. Industriell üblich sind in diesem Falle drei Schichten aus jeweils Siliziumdioxid, Zirkonoxyd und Aluminiumoxyd. Ein anderes Beispiel wäre der Schutz von elektrolumineszenten Teilchen durch analoge Schutzschichten vor Wasser oder das Aufbringen von bioabbaubaren Polymeren als temporäre Sperrschicht. Der Stand der Technik kann aufgrund seiner Größe und Komplexität hier nur kurz angerissen werden. Wichtig bleibt es aber festzuhalten, dass der Stand der Technik ausschließlich das Coaten von Teilchen beherrscht, die größer als 100 nm sind. Die Gründe hierfür sind unterschiedlicher Natur.

[0003] Viele Verfahren, wie z. B. Sprühtrocknen sind prozesstechnisch nur für Teilchen geeignet mit Primärteilchengrößen > 1 µm. Andere Verfahren wie Wirbelbettverfahren, CVD und PVD arbeiten entweder bei hohen Temperaturen oder mit hohen Relativgeschwindigkeiten und damit verbundenen hohen kinetischen Energien, wobei beides zu einem Zusammenwachsen der kleinen Teilchen und zwar vor dem eigentlichen Coatingprozeß führt. Isolierte Teilchen mit Teilchengrößen unter 100 nm können auf diesem Wege nicht mit einer Hülle, einem Coating versehen werden.

[0004] Prinzipiell kann das Aufbringen einer Schutzhülle um nanoskalige Teilchen nur mit nasschemischen Verfahren erfolgen (physikalische Verfahren würden aufgrund der hohen Temperaturen zu Agglomeraten der Nanoteilchen führen), aber auch nasschemische Verfahren sind darauf angewiesen, dass die zu beschichteten Teilchen vor und während des Coatingprozesses bereits isoliert nebeneinander vorliegen.

[0005] Es hat nicht an Versuchen gefehlt z. B. nanoskaliges Titandioxyd analog zur Pigmentchemie mit einer Schutzhülle zu überziehen, aber alle Versuche voneinander isolierte Nanoteilchen nahezu vollständig einzeln mit einer Hülle zu überziehen sind bisher gescheitert. Grund hierfür ist, dass die vor dem Beschichtungsprozeß vorliegende homogene Teilchenverteilung in Lösung durch die zum Auf-

bringen der Schutzhülle nötige pH-Wert-Änderung der Lösung nicht aufrechterhalten werden kann. Die Teilchen agglomerieren und beschichtet werden dann ausschließlich die Agglomerate.

[0006] Bisher befinden sich einige dieser beschichteten, nanoskaligen Titandioxyd-Teilchen am Markt, doch beweisen elektronenmikroskopische Aufnahmen, dass diese kommerziell verfügbaren Pulver (z. B. Fa. Sachtleben, Fa. Tayca etc.) keine isolierten, gecoateten Teilchen enthalten, sondern Teilcentrauben, die mit einem amorphen Überzug miteinander verbunden sind. Viele Anwendungen, die z. B. Transparenz oder Stabilität in Lösung erfordern sind mit Hilfe dieser Pulver nicht durchzuführen.

[0007] Somit kommt der Verfahrenstechnik der Beschichtung enorme Bedeutung zu. Eine pH-Wert-Änderung der Lösung ist üblicherweise unverzichtbar, wenn die Hülle über einen nasschemischen Prozeß aufgebracht werden soll. Entscheidend ist dabei, dass die Fällung sehr homogen erfolgen. Ein lokales Eintropfen einer Base ist auch unter Rühren hierfür völlig ungeeignet. Möglich ist eine homogene pH-Wert Änderung z. B. durch die Zersetzung von Harnstoff oder ähnlichen organischen Verbindungen, die unter Bildung von Ammoniak zerstört werden. Die Zersetzung wird üblicherweise durch das Applizieren einer erhöhten Temperatur initiiert. Eine so initiierte pH-Wert-Änderung erfolgt spontan und meist sehr rasch, da sich sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Durch die Ausbildung des Gleichgewichtes wird der Harnstoff aber nur teilweise zersetzt, so dass der pH-Wert nicht so hoch (basisch) werden kann, wie er sein müsste, um ein vollständiges Coating zu erzielen. Ein nasschemischer Verfahrensschritt der ohne pH-Wert Änderung zu einem Coating um Teilchen führt, kann nur durch eine an der Oberfläche der Nanoteilchen stattfindende chemische oder physikalische Reaktion erfolgen. Hierzu wurde in der verfügbaren Literatur kein Hinweis gefunden. Lediglich das Auffällen von Schwermetallen aus Lösungen über Redoxreaktionen an der Teilchenoberfläche ist bekannt, jedoch dient dies zur Wasserreinigung und nicht zum Aufbringen von Schichten um die Teilchen.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Nanoteilchen homogen und nahezu agglomeratfrei mit einem Coating zu versehen, so dass sich eine Core-Shell-Struktur ausbildet. Hierzu muß ein Coating-Verfahren gefunden werden, dass entweder eine homogene pH-Wert-Änderung in Lösung oder aber bei konstantem pH-Wert ein Coating durch eine von außen applizierte Strahlung (elektronisch, optisch oder magnetisch angeregt) erlaubt. Das Verfahren sollte, sofern es auf einer pH-Wert Änderung beruht, weiterhin gewährleisten, dass ein ausreichend hoher pH Wert in Lösung erreicht wird, damit die gebildete Hülle, die Oberfläche der Nanoteilchen vollständig bedecken kann.

[0009] Überraschenderweise konnte nun gefunden werden, dass sich Zersetzungsreaktionen, wie die Reaktion von Harnstoff zu Ammoniak durch die Zugabe von Enzymen sehr gut steuern lassen. Enzyme vom Typ Urease zersetzen Harnstoff vollständig, so dass ausreichend hohe pH-Werte einstellbar sind. Da sich die Enzymreaktion durch die Parameter Temperatur und pH-Wert beeinflussen läßt, gelingt es so die Fällungsreaktion über mehrere Stunden durchzuführen, um so ganz gezielt Schichtdicken einzustellen. Zum ersten Male gelingt es auf diesem Wege, nanoskalige Teilchen in der Art zu coaten, dass die Nanoteilchengrößtenteils ihre Individualität auch nach dem Coaten behalten. Die durchschnittliche Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Nanoteilchen (10 nm) liegt nach dem Coatingverfahren unterhalb 60 nm und bevorzugt unterhalb 40 nm. All dies geht weit über den Stand der Technik hinaus. Über dieses erfin-

dungsgemäße Vorgehen lassen sich nanoskalige Teilchen mit oxydischen, anorganischen Oberflächen überziehen, so dass z. B. die photokatalytische Aktivität von Titanoxyd unterdrückt werden kann und sich ein solche gecoatets Titandioxyd als anorganischer UV-Absorber eignet.

[0010] Will man Nanoteilchen mit einer metallischer Hülle herstellen, wie es z. B. für biozid reagierende Teilchen Sinn machen würde, so lässt sich dies durch eine homogene pH-Wert Änderung nicht erreichen, da auf diesem Wege nur oxydische und keine metallischen Schichten abscheidbar sind. Um einen Metallfilm naßchemisch auf der Oberfläche von Nanoteilchen abzuheiden, müssen die in Lösung befindlichen Metallionen reduziert werden und zwar idealerweise auf der Oberfläche der Nanoteilchen.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich ein Metallfilm auf der Oberflächen von Nanoteilchen nasschemisch abscheiden lässt, wenn die in Lösung stabilisierten Nanoteilchen in Gegenwart von gelösten Metallionen mit UV-Licht angeregt werden. Als Nanoteilchen eignen sich für dieses Verfahren alle Halbleitermaterialien mit Bandlücken zw. 2 und 5 eV, die durch UV-Anregung Elektronen-Loch-Paare bilden können, bevorzugt Titandioxyd und Ceroxyd. Die gebildeten Elektronen wandern an die Partikeloberfläche und reduzieren die dort befindlichen Metallionen, bevorzugt Silberionen und/oder Kupferionen. Durch diesen Prozeß scheidet sich an der Partikeloberfläche ein Metallfilm ab. So hergestellte, gecoatet Nanoteilchen eignen sich als biozide Teilchen, da z. B. Bakterien durch das Vorhandensein von Cu und/oder Silber zerstört werden.

[0012] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden überraschenderweise auch Core-Shell-Systeme erhalten, deren Kern sich durch ein von außen angelegtes Magnetfeld steuern lässt. Ein solcher magnetischer Kern, versehen mit einem anorganischen Halbleitermaterial, bevorzugt Titandioxyd eignet sich hervorragend zur Abwasseraufbereitung. Es ist literaturbekannt, dass sich Titandioxyd dazu eignet Schwermetalle aus Gewässern abzutrennen, indem sich die Schwermetallkationen bei Gegenwart eines organischen Reduktionsmittels auf der Titandioxyd-Oberfläche abscheiden. Das Problem besteht aber darin, die mit Schwermetallen beladenen Titandioxyd Teilchen wieder aus dem Gewässer zu entfernen. Bisher gelingt dies nur sehr umständlich und schwierig über Filteranlagen. Mit dem erfindungsgemäßen Core-Shell-Teilchen (Kern aus Eisenoxyd und Hülle aus Titandioxyd) wird dieses Problem gelöst, da sich diese Core-Shell-Teilchen durch das Anlegen eines Magnetfeldes aus dem Wasser entfernen lassen.

[0013] Der Kern des Core-Shell-Systemes bildet ein nanoskaliges, keramikkbildendes Pulver. Dabei handelt es sich insbesondere um ein nanoskaliges Oxyd-, Sulfid, Carbide oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie CdS, ZnS, PbS und Ag₂S, Carbide wie WC, CdC₂ oder SiC, Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄, entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes Al₂O₃, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

[0014] Die erfindungsgemäßen Teilchen enthalten als

Kern bevorzugt nanoskalige Teilchen, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbide von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Fe, Zr, Al, Zn, W, und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige, anorganische Feststoffteilchen sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxyd Siliciumcarbid, Wolframcarbid und Siliciumnitrid.

[0015] Die im Core-Shell-System als Kern enthaltenen anorganischen Teilchen besitzen im allgemeinen eine durchschnittliche Primärteilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm.

[0016] Als Hülle des Core-Shell-Systemes eignen sich anorganische, metallische und polymere Schichten. Als anorganische Schichten werden bevorzugt Schichten gewählt, die aus (gegebenenfalls hydratisierte) Oxyden aufgebaut sind, wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT).

[0017] Nach dem Coating des Kernes mit einer Hülle werden Core-Shell-Teilchen erhalten, deren Teilchengröße zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt zwischen 10 und 50 nm und besonders bevorzugt zwischen 20 und 45 nm liegen. Die Core-Shell-Teilchen können auch in agglomerierter Form vorliegen, bevorzugt liegen sie nicht agglomeriert bzw. im wesentlichen nicht agglomeriert vor.

[0018] Die folgenden Beispiel erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken

Beispiel 1

[0019] 10 g nanoskaliges Aluminiumoxyd in 500 ml deionisiertes Wasser dispergiert und mit einer Polyvinylbinder versetzt. Der Gehalt an Polyvinylbinder kann zw. 1 und 5 Gew.-% variiert werden. Unter Rühren werden nacheinander 2,6 g Aluminiumsulfat und 0,5 g Urease zugegeben. Nachdem sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat wird weiter 50 g Harnstoff zugegeben. Die so entstandene Lösung wird bei 250°C 6 Stunden im Druckaufschluß behandelt.

Beispiel 2

[0020] 10 nanoskaliger Rutil werden in 500 ml deionisiertes Wasser dispergiert und mit 3,1 g Silbernitrat und 0,5 g Polyvinylalkohol versetzt. Die Lösung wird 10 Minuten unter UV-Bestrahlung behandelt. Das resultierende Pulver wird 6 Stunden bei 250°C mittels Druckaufschluß behandelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle bzw. eines Core-Shell Teilchens, **dadurch gekennzeichnet**, dass

a) der Kern des Core-Shell-Teilchens aus einem anorganischen, oxydischen Nanoteilchen besteht, mit einer Teilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm.

b) die Hülle des Core-Shell Teilchens entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem

Metall, einem Polymeren oder einem Glas besteht.

c) die Hülle über einen nasschemischen Prozeß aufgebracht wird

d) die nanoskaligen Teilchen größtenteils isoliert voneinander mit einer Hülle versehen werden 5

e) das erhaltene Pulver nach Entfernung des Lösungsmittels calciniert wird

f) die Teilchengröße des Core-Shell Systems kleiner 150 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm ist. 10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern des Core-Shell-Systemes ein nanoskaliges, keramikkbildendes Pulver ist, aus der Gruppe der Oxyd-, Sulfid, Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt, insbesondere Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Siliciumcarbid und Wolframcarbid. 15

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Fällungsreaktion ein Enzym anwesend ist, besonders bevorzugt Urease 20

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß die Fällungsreaktion bei Gegenwart eines Polymeren, welches die Adsorption auf der Pulveroberfläche unterstützt, durchgeführt wird. 25

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Oberflächencoating auch durch eine Redoxreaktion an der Oberfläche von Halbleitern ausbilden kann, sofern diese Reaktion durch Strahlung initiiert wird, insbesondere durch UV-Strahlung. 30

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen u. a. Verwendung als biozide Teilchen, als UV-Schutz- und Lumineszenz-Pigmente finden sowie sich als Pigmente für die Wasseraufbereitung eignen. 35

40

45

50

55

60

65